



Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Mario Pajić

Student 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

UTJECAJ KATIONA NA STABILNOST POLIOKSOMETALATNIH VRSTA

Završni rad

Rad je izrađen u Zavodu za opću i anorgansku kemiju

Mentor rada: prof. dr. sc. Marina Cindrić

Zagreb, 2018. godina.

Datum predaje prve verzije Završnog rada:

5. rujna 2018.

Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita:

21. rujna 2018.

Mentor rada: prof. dr. sc. Marina Cindrić

Potpis:

Sadržaj

§ SAŽETAK.....	VII
§ 1. UVOD.....	1
1.1. Što su polioksometalati?	1
§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME	3
2.1. Sinteza polioksometalatnih vrsta	3
2.2. Strukturni motivi jednostavnih polioksometalatnih vrsta	6
2.3. Strukturni motivi složenijih polioksometalatnih vrsta	15
2.4. Kationi kao važni strukturni faktori kod polioksometalatnih vrsta	18
2.4.1. Utjecaj omatajućih kationskih vrsta (<i>Shrink-wrapping cations</i>)	18
2.4.2. Kationi koji doprinose formiranju kavezastih polioksometalatnih struktura.....	21
2.4.3. Kationi kao poveznice	22
2.4.4. Utjecaj kompleksnih makrokationski vrsta	24
§ 3. ZAKLJUČAK	26
§ 4. LITERATURNI IZVORI.....	XXVII

§ Sažetak

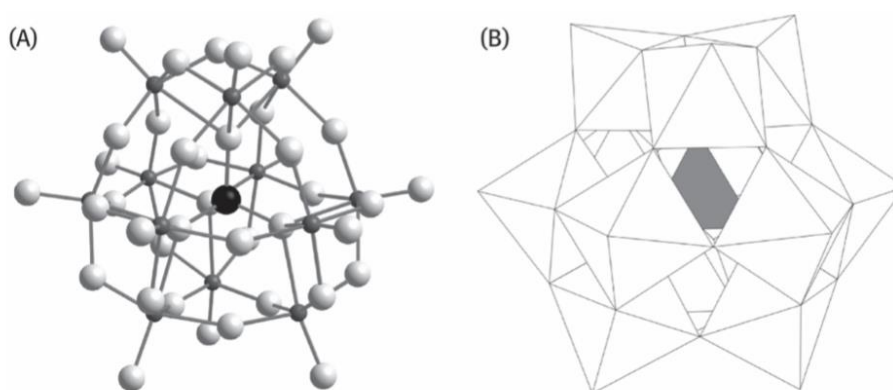
Polioksometalati su skupina kemijskih spojeva prijelaznih metala 5. i 6. skupine periodnog sustava elemenata koje karakteriziraju građevne jedinice $[MO_x]$, pri čemu je $x = 4-7$, koje se međusobno povezuju zajedničkim vrhovima, bridovima i stranicama. Sinteza takvih vrsta je u osnovi veoma jednostavna te se uglavnom bazira na *one-pot* hidrotermalnoj sintezi iz otopina. Ovu skupinu spojeva karakterizira velika strukturna različitost i upotreba u raznim područjima kemije te su time polioksometalati postali jedni od najistraživanijih spojeva moderne anorganske i strukturne kemije. Nakon godina proučavanja struktura polioksometalatih vrsta razvijene su sintetske metode koje dovode do nastanka vrsta željene strukture i svojstava. Takvo usmjeravanje sinteze temelji se na samoudruženju metalnih građevnih jedinica i različitih kationskih vrsta poput kompleksnih kationskih vrsta, omatajućih shrink-wrapping kationa te funkcionaliziranim vrstama, koje imaju utjecaj na svojstva i strukturu ovih spojeva.

§ 1. UVOD

1.1. Što su polioksometalati?

Polioksometalati predstavljaju veliku skupinu poliatomnih anionskih vrsta metala 5. ili 6. skupine periodnog sustava elemenata građenih od $\{\text{MO}_x\}$ ($x=4-7$) jedinica pri čemu se atomi metala međusobno povezuju kisikovim atomima. Takve jedinice najčešće su oktaedarske ili tetraedarske koordinacije pa se međusobno povezuju preko zajedničkih vrhova, bridova te vrlo rijetko stranica.¹ Polioksometalati se dijele na izopolioksometalate te heteropolioksometalate. Izopolioksometalati su oni u čijem sastavu nalazi samo jedna vrsta prijelaznog metala poput $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ i $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$, dok kod heteropolioksometalata nalazimo više različitih atoma metala ili nemetala poput $[\text{VW}_5\text{O}_{19}]^{3-}$. (ref. 2)

Berzellius je 1826. godine prvi spomenuo polioksometalatne vrste kada je opisao žuti talog nastao reakcijom amonijeva molibdata sa suviškom fosforne kiseline. Danas je taj spoj poznat kao amonijev fosfomolibdat, kemijske formule $(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$. Prva određena struktura nekog polioksometalata datira iz 1933. Godine kada je J. F. Keggin difrakcijom rentgenskog zračenja dobio strukturu $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ čiji strukturni motiv je kasnije nazvan Kegginovom strukturom.³



Slika 1. (A) Struktura $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ prikazana modelom štapića i kuglica, pri čemu svijetlo siva boja predstavlja atome kisika, tamno siva atome volframa, a crna atom fosfora⁴

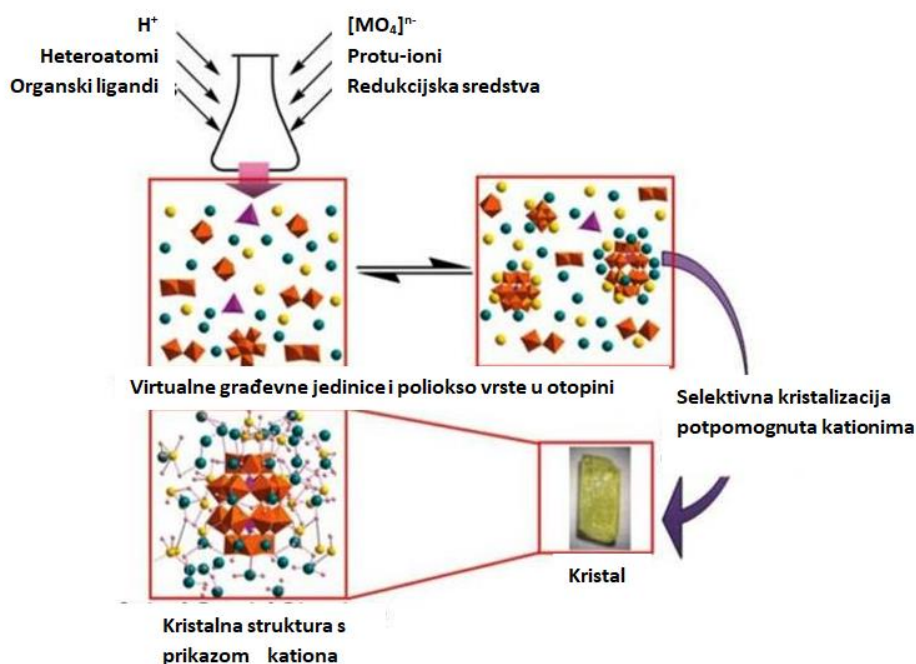
(B) Struktura $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ prikazana poliedarskim modelom⁴

Raznolikost u veličini, masi i naboju polioksometalata očituje se u njihovoj primjeni u mnogim poljima kemije poput katalize, analitičke kemije, magnetokemije te nanotehnologiji i medicini. Polioksometalati odlikuju se relativno jednostavnom pripremom kod koje se najčešće koriste hidrotermalna *one-pot* sinteza te mehanokemijske metode sinteze.^{1,5}

§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME

2.1. Sinteza polioksometalatnih vrsta

Kao jedna od zanimljivih karakteristika polioksometalatnih vrsta pojavljuje se njihova sinteza koja, unatoč tome što se poliokso vrste odlikuju velikom raznolikošću, ostaje jednostavna i primjenjiva za sintezu velikog broja polioksometalata različite strukture i kompleksnosti. Najčešće primjenjivana metoda je *one-pot* sinteza iz otopine koja se u pravilu sastoji od zakiseljavanja vodenih otopina soli metala uz prisutnost različitih redukcijskih sredstava, protu-iona te heteroelemenata. Ovisno o reakcijskim uvjetima poput temperature, pH otopine, prisustvu protu-iona i heteroelemenata, ionskoj jakosti i koncentraciji vrsta u otopini se formiraju različito povezane polioksosvrste.^{1,2}



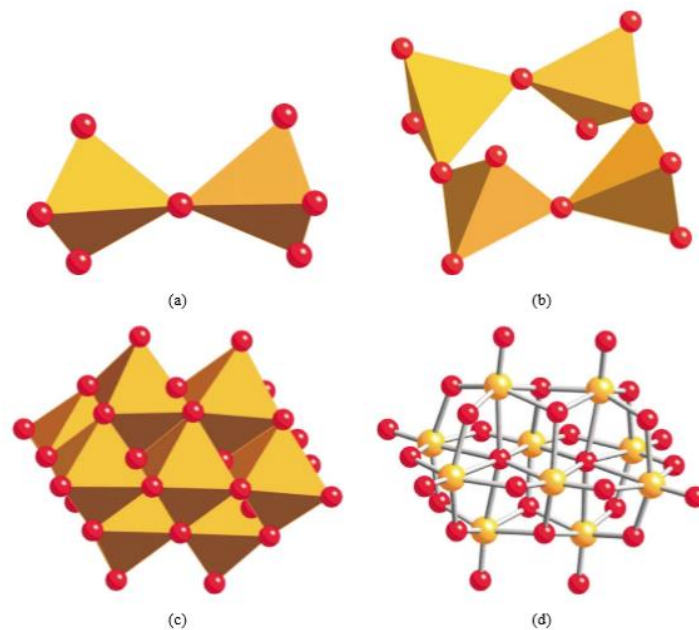
Slika 2. Prikaz principa *one-pot* sinteze¹

Polioksometalatne vrste nastaju u vodenim otopinama oksida metala 5. i 6. skupine periodnog sustava elemenata poput V_2O_5 i MoO_3 čijim otapanjem nastaju monomerne tetraedarske jedinice $[VO_4]^{3-}$ i $[MoO_4]^{2-}$. Zakiseljavanjem takvih otopina monomerne oksoanionske jedinice protoniranjem i principom samoudruženja tvore razne polioksometalatne vrste.²

Tablica 1. Dominantne vrste molibdena i vanadija u vodenim otopinama različitog pH.⁶

Molibden		Vanadij	
pH	Vrsta	pH	Vrsta
>6,5	$[MoO_4]^{2-}$	>13	$[VO_4]^{3-}$
4	$[Mo_6O_{24}]^{6-}$	9	$[V_2O_7]^{4-}$
2	$[Mo_8O_{26}]^{4-}$	8,5	$[VO_3]^-$
≤ 1	$[MoO_2]^{2+}$	6	$[V_3O_9]^{3-}$
		2	$[V_{10}O_{28}]^{6-}$
		<2	$[VO_2]^+$

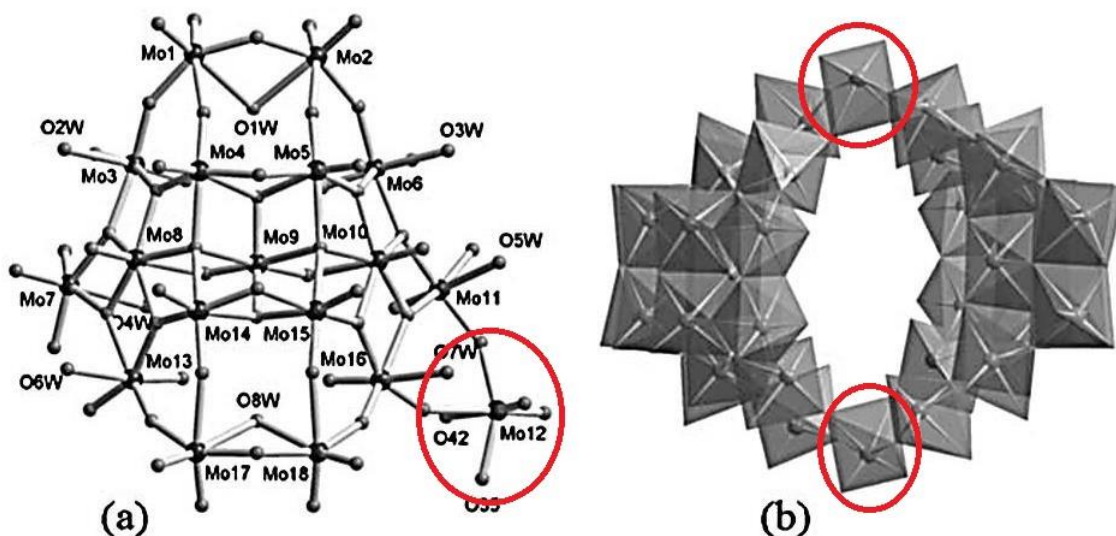
Iz Tablice 1. Vidljivo je da pri različitim pH vodenih otopina molibdena i vanadija u otopini postoje različite ionske vrste od kojih su neke nastale principom samoudruženja monomernih oksoanionskih jedinica u polimerne vrste poput $[V_2O_7]^{4-}$ i $[V_3O_9]^{3-}$. Vrsta $[V_2O_7]^{4-}$ dominantna pri pH = 9 dobivena je povezivanjem dvije tetraedarske $[VO_4]^{3-}$ monomerne jedinice preko zajedničkog vrha, a vrsta $[V_3O_9]^{3-}$ dominantna pri pH = 6 povezivanjem triju monomernih jedinica preko vrhova tetraedara. Vrsta $[V_{10}O_{28}]^{6-}$ dominantna pri pH = 2 dobivena je samoudruženjem deset $[VO_6]$ monomernih oktaedarskih jedinica preko vrhova ili stranica oktaedara. Razlikuju se četiri različita načina povezivanja kisikovih atoma, terminalni kisikovi atomi koji pripadaju jednoj monomernoj oktaedarskoj jedinici, $\mu_2(O)$ premošćujući kisikovi atomi koji su zajednički dvijema monomernim oktaedarskim jedinicama, $\mu_3(O)$ premošćujući kisikovi atomi koji povezuju tri monomerne oktaedarske jedinice te $\mu_6(O)$ premošćujući kisikovi atomi koji povezuju šest monomernih oktaedarskih jedinica.⁷



Slika 3. Strukture jednostavnijih polioksosvrsta vanadija⁸

- a) Struktura vrste $[\text{V}_2\text{O}_7]^{4-}$ prikazana poliedarskim modelom pri čemu crvena boja predstavlja atome kisika, dok se atomi vanadija nalaze u središtu tetraedara prikazanih narančasto;
- b) Struktura vrste $[\text{V}_4\text{O}_{12}]^{4-}$ prikazana poliedarskim modelom pri čemu crvena boja predstavlja atome kisika, dok se atomi vanadija nalaze u središtu tetraedara prikazanih narančasto;
- c) Struktura vrste $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ prikazana poliedarskim modelom pri čemu crvena boja predstavlja atome kisika, dok se atomi vanadija nalaze u središtu tetraedara prikazanih narančasto;
- d) Struktura vrste $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ prikazana modelom štapića i kuglica pri čemu su atomi kisika prikazani crvenom, a atomi vanadija narančastom bojom

Uz pH važan utjecaj pri sintezi polioksometalatnih vrsta, ukoliko se ne koriste redukcijska sredstva, ima prisustvo ostalih anionskih vrsta poput fosfata ($[\text{PO}_4]^{3-}$) i sulfata ($[\text{SO}_4]^{2-}$) koji tada dovode do nastanka heteropoliokso vrsta poput već spomenutog fosfomolibdata ($\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$). Najveći polioksometalat molibdena dobiven sintezom bez prisustva redukcijskih sredstava je $[\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8-}$ čija struktura se sastoji od dvije identične $[\text{Mo}_{17}]$ jedinice koje su povezane preko dvije $[\text{Mo}_6]$ oktaedarske jedinice. Obje $[\text{Mo}_{17}]$ podjedinice mogu se smatrati kao $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]$ jedinice koje su okružene prstenom građenim od deset tetraedarskih $[\text{MoO}_4]$ jedinica.²



Slika 4. a) Struktura $[Mo_{17}]$ podjedinice prikazana modelom kuglica i štapića s označenim oktaedrom koji povezuje jedinice u strukturi $[Mo_{36}O_{112}(H_2O)_{16}]^{8-}$ (ref. 9)

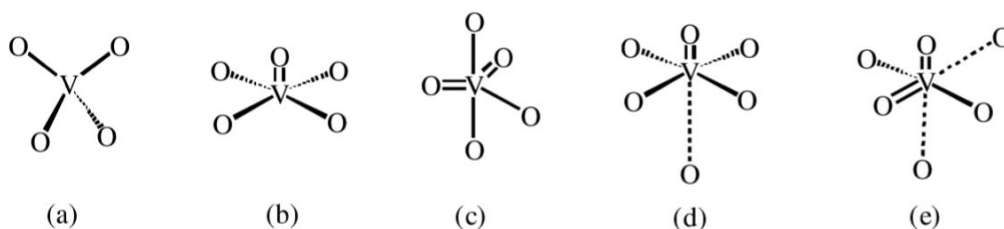
b) Struktura $[Mo_{36}O_{112}(H_2O)_{16}]^{8-}$ prikazana poliedarskim modelom s označenim oktaedrima koji povezuju $[Mo]_{17}$ (ref. 9)

Veće i kompleksnije polioksometalatne vrste mogu se dobiti povezivanjem preko poveznica koje su najčešće kationske vrste. Korištenjem redukcijskih sredstava poput elementarnog molibdena, željeza ili spojeva poput hidrazina i kositrovog klorida nastaju razne jedinice koje se potom udružuju u kompleksnije vrste raznih tipova. Kompleksne vrste mogu se svrstati u 3 skupine: vrste koje u strukturi nalikuju kotačima, vrste koje u strukturi nalikuju loptama i one čija stuktura podsjećaja na ježeve.^{2,3}

2.2. Strukturni motivi jednostavnih polioksometalatnih vrsta

Iako se polioksometalatne vrste odlikuju izrazitom raznolikošću ipak se mogu prepoznati pravila u njihovoj strukturi. Svaki metalni atom se nalazi u koordinacijskom poliedru kisikovih atoma pri čemu su najčešći tetraedarski $[MO_4]$, oktaedarski $[MO_6]$, kvadratno piramidalni $[MO_5]$ te trigonsko bipiramidalni $[MO_5]$ koordinacijski poliedar.

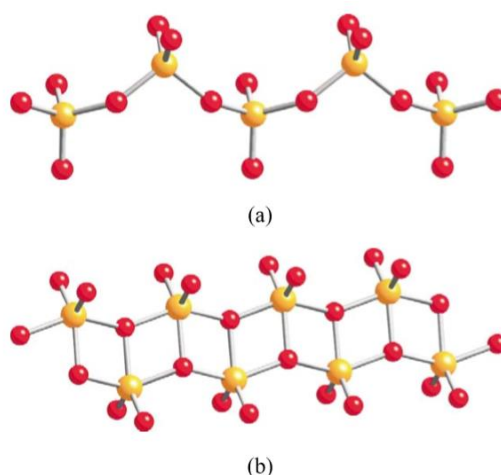
Vanadij tvori polioksometalate vrste u oksidacijskim stanjima V(V) i V(IV) pri čemu V(IV) tvori koordinacijske poliedre kod kojih koordinacijski broj vanadija iznosi 5 i 6, dok su kod V(V) prisutni, uz navedene, i koordinacijski poliedri kod kojih koordinacijski broj vanadija iznosi 4. Kod oba oksidacijska stanja ponalaze se vanadilne skupine (V=O) koje su kraće od ostalih veza V-O što dovodi do odstupanja od pravilnih poliedra. Nastalo odstupanje objašnjava se *trans*-utjecajem vezanja kisika te njegove kompeticije za vezanje u istu d_{z^2} orbitalu što dovodi do produljenja veze koja se nalazi u *trans*-položaju u odnosu na nastalu vezu. Slika 5. Prikazuje najčešće koordinacijske motive $[VO_x]$ jedinica ($x = 4-6$) pri čemu je prikazano da su kod tetraedarske geometrije $[VO_4]$ sve veze jednake duljine pa je nastali tetraedar pravilan. Kod kvadratno piramidalne geometrije $[VO_5]$ dolazi do deformacije jer nalazimo jednu kraću V=O vezu u aksijalnom položaju. Kod trigonsko bipiramidalne geometrije nalazimo dvije kraće V=O veze koje se nalaze u ekvatorijalnom položaju što dovodi do deformacije jer veze u ekvatorijalnim pozicijama nisu jednake duljine. Kod oktaedarske geometrije razlikujemo slučaj sa jednom kraćom V=O vezom te onaj sa dvije V=O veze. Jedna V=O veza nalazi se u aksijalnom položaju što dovodi do produljenja druge aksijalne V-O veze u *trans*-položaju, dok se druga V=O veza nalazi u *cis*-položaju u odnosu na prvu V=O vezu u ekvatorijalnoj poziciji što dovodi do deformacije oktaedarske geometrije jer sve veze nisu jednake duljine.⁸



Slika 5. Najčešći koordinacijski motivi jednostavnih monomernih jedinica vanadija⁸

- a) Tetraedarska geometrija $[VO_4]$ jedinice, koordinacijski broj vanadija iznosi 4
- b) Kvadratno piramidalna geometrija $[VO_5]$ jedinice s jednom V=O vezom, koordinacijski broj vanadija iznosi 5
- c) Trigonski bipiramidalna geometrija $[VO_5]$ jedinice s dvije V=O veze, koordinacijski broj vanadija iznosi 5
- d) Oktaedarska geometrija $[VO_6]$ jedinice s jednom V=O vezom, koordinacijski broj vanadija iznosi 6
- e) Oktaedarska geometrija $[VO_6]$ jedinice s dvije V=O veze, koordinacijski broj vanadija iznosi 6

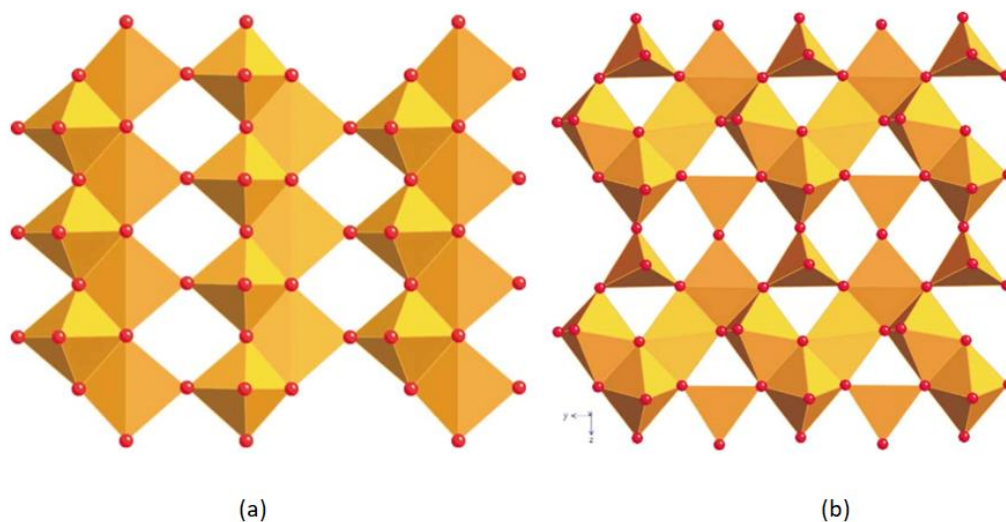
Povezivanjem ovakvih jednostavnih koordinacijskih poliedara nastaju složenije vrste poput lanaca, slojeva te naposljetku trodimenzionalnih struktura. Tako je struktura kalijeva metavanadata, $[KVO_3]$, dobivena povezivanjem $[VO_4]$ tetraedarskih jedinica u lančastu strukturu kod koje se tetraedri povezuju preko zajedničkih vrhova. No, struktura polioksometalatnih vrsta uvelike ovisi o protu-ionu, odnosno kationu koji ulazi u sastav pojedine polioksometalatne vrste. Tako je struktura β -natrijeva metavanadata, β - $[NaVO_3]$, sastavljena od dvostrukog lanca trigonsko bipiramidalnih jedinica međusobno povezanih preko zajedničkih bridova, dok su trigonsko bipiramidalne jedinice dobivene povezivanjem dva lanca sastavljena od vrhom povezanih tetraedarskih jedinica.⁸



Slika 6. Strukture metavanadatnih vrsta⁸

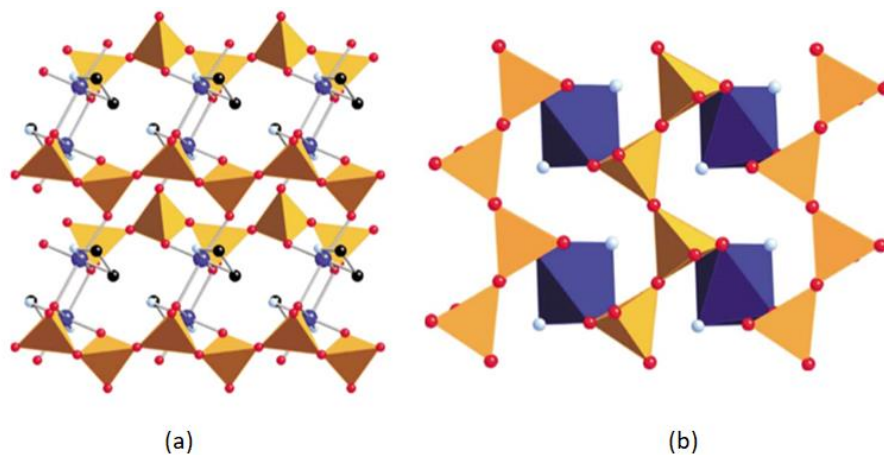
- a) Struktura kalijeva metavanadata, $[KVO_3]$ prikazana modelom kuglica i štapića pri čemu žuta boja predstavlja atome vanadija, a crvena atome kisika
- b) Struktura β -natrijeva metavanadata, β - $[NaVO_3]$ prikazana modelom kuglica i štapića pri čemu žuta boja predstavlja atome vanadija, a crvena atome kisika

Povezivanjem više lanaca dobiva se slojevita dvodimenzionalna struktura. Slojevi strukture $(H_2NC_5H_4NH)[V_2O_5]$ građeni su od lanaca kvadratnih piramida koje su povezane preko zajedničkih bridova, dok je svaki lanac povezan s dva susjedna lanca preko zajedničkih vrhova kvadratnih piramida. U lancu su kvadratne piramide povezane preko *cis*-bridova što stvara cik-cak motiv lanca. Drugi tip strukture pronađen je u spoju $(Me_4N)[V_3O_7]$ kod kojeg je struktura građena od lanaca kvadratnih piramida V(IV) od kojih je svaka povezana sa susjednim lancima preko vrhova tetraedara V(V). U toj se strukturi kvadratne piramide povezuju preko *cis* i *trans*-bridova pa njihova struktura ima izraženiji cik-cak motiv.⁸

Slika 7. Strukture dvodimenzionalnih polioksovanadatnih vrsta⁸

- a) Struktura $(\text{H}_2\text{NC}_5\text{H}_4\text{NH})[\text{V}_2\text{O}_5]$ prikazana poliedarskim modelom pri čemu crvena boja označava atome kisika, dok se atom vanadija nalazi u središtu narančasto obojanih poliedara
- b) Struktura $(\text{Me}_4\text{N})[\text{V}_3\text{O}_7]$ prikazana poliedarskim modelom pri čemu crvena boja označava atome kisika, dok se atom vanadija nalazi u središtu narančasto obojanih poliedara

Lanci dobiveni povezivanjem monomernih koordinacijskih poliedara polioksometalatih vrsta mogu se povezati s poliedrima istih vrste te s kationskim premostnicama. Tako je struktura spoja $[\text{Cu}(\text{en})\text{V}_2\text{O}_6]$ dobivena povezivanjem lanaca građenih od tetraedarskih $[\text{VO}_4]$ jedinica povezanih preko zajedničkih vrhova preko $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}_4\text{N}_2]$ oktaedarskih jedinica. Struktura $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{V}_2\text{O}_6]$ također je dobivena povezivanjem lanaca s oktaedarskim $[\text{CuO}_4\text{N}_2]$, no u ovom slučaju dušik se kao ligand može vezati i u *trans*-položaju, dok to u slučaju etilendiamina nije moguće. Iz tog razloga kod spoja $[\text{Cu}(\text{en})\text{V}_2\text{O}_6]$ oktaedarske $[\text{CuO}_4\text{N}_2]$ jedinice povezuju tri polivanadatna lanca, a kod $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{V}_2\text{O}_6]$ one povezuju četiri lanca.



Slika 8. Strukture jednostavnih trodimenzionalnih polioksometalatnih vrsta⁸

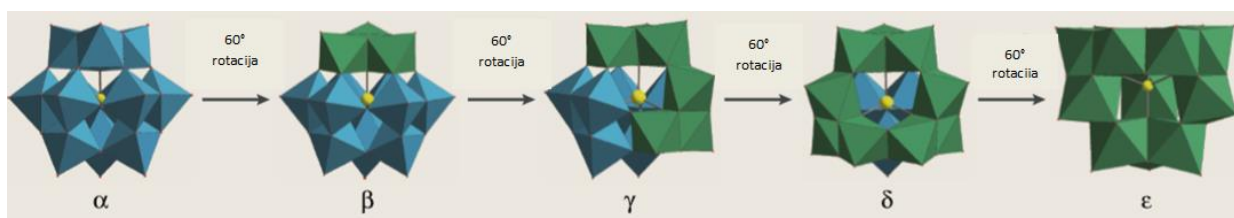
a) Struktura spoja $[\text{Cu}(\text{en})\text{V}_2\text{O}_6]$, prikazana poliedarskim modelom kod kojeg se atom vanadija nalazi u središtu narančasto obojenog poliedra, te modelom kuglica i štapića kod kojeg je atom bakra prikazan ljubičasto, atomi kisika crveno, atomi dušika bijelom, a atomi ugljika crnom bojom

b) Struktura spoja $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{V}_2\text{O}_6]$, prikazana poliedarskim modelom kod kojeg se atom vanadija nalazi u središtu narančasto obojenog poliedra, atom bakra u središtu ljubičasto obojenog poliedra, dok su atomi kisika prikazani crvenom, a atomi dušika bijelom bojom

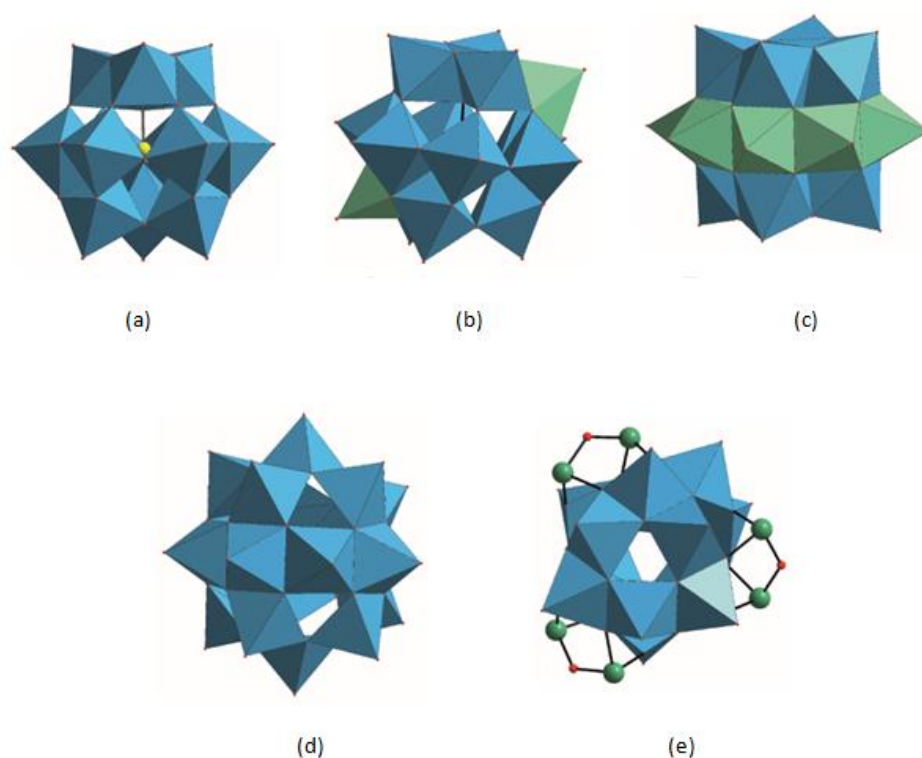
Kako je kemija elemenata koji tvore polioksos vrste dosta različita očekivano je da oni tvore vrste različitih struktura. Najčešći motiv koji se pojavljuje u strukturama polioksometalatnih vrsta je već spomenuta Kegginova struktura formule $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$ koju grade volfram, molibden i niobij, pri čemu X predstavlja heteroatom. Struktura se sastoji od heteroatoma koji je tetraedarski koordiniran s četiri kisikova atoma i od dvanaest $[\text{MO}_6]$ jedinica koje su oktaedarske geometrije. Po tri takve $[\text{MO}_6]$ se udružuju što dovodi do stvaranja ukupno četiri $[\text{M}_3\text{O}_{13}]$ jedinice koje okružuju heteroatom te samoj strukturi daju tetraedarsku geometriju.

U $[\text{M}_3\text{O}_{13}]$ jedinicama oktaedri su povezani preko zajedničkih bridova, dok se dvije $[\text{M}_3\text{O}_{13}]$ jedinice međusobno povezuju preko vrha oktaedara. U strukturi razlikujemo četiri različita načina vezanja kisikovih atoma. Kisikovi atomi koji povezuju heteroatom sa $[\text{M}_3\text{O}_{13}]$ jedinicama, često nazivani središnji, mogu se smatrati četverostruko premošćujućim kisicima $\mu_4(\text{O})$ jer premošćuju heteroatom i $[\text{M}_3\text{O}_{13}]$ jedinicu koja se na kisik veže preko vrha tri oktaedarskih $[\text{MO}_6]$ jedinica koje ju sastavljaju. Kisikovi atomi koji povezuju dvije

oktaedarske $[MO_6]$ jedinice koje se nalaze u istoj $[M_3O_{13}]$ su dvostruko premošćujući $\mu_2(O)$ kao i oni koji premošćuju dvije različite $[M_3O_{13}]$ preko vrhom povezanih oktaedarskih $[MO_6]$ jedinica. No duljine veza kod navedenih $\mu_2(O)$ sustava su različite jer se u slučaju $[M_3O_{13}]$ jedinice oktaedri povezuju preko zajedničkog brida, a kod povezivanja dviju $[M_3O_{13}]$ jedinice oktaedri su povezani preko zajedničkog vrha. Uz navedene postoje još terminalni kisikovi atomi koji pripadaju samo jednoj $[MO_6]$ oktaedarskoj jedinici. Zbog različitih duljina navedenih veza dolazi do deformacije oktaedara. Keggina struktura ima pet različitih izomera koji nastaju rotacijom $[M_3O_{13}]$ jedinica. Tako nastaju α -, β -, γ -, δ - i ϵ -Keggina struktura. Uz strukture dobivene rotacijom $[M_3O_{13}]$ jedinica osnovna Keggina struktura se može modificirati dodavanjem tetraedarskih jedinica ili oduzimanjem $[MO_6]$ oktaedarskih jedinica. Primjeri takvih jedinica su Keggina struktura s dva dodatna vrha $[XM_{12}O_{40}(VO)_2]$ i Keggina struktura s četiri dodatna vrha $[XM_8V_4O_{40}(VO)_4]$ kod kojih su dodane dvije, odnosno četiri tetraedarske jedinice te sferne strukture poput $[V_{18}O_{42}]$ i $[X_6V_{15}O_{42}]$ koje su dobivene otpuštanjem heteroatoma i dodavanjem tetraedarskih jedinica, odnosno dodavanjem heteroatoma i tetraedarskih jedinica.^{2,3,10}

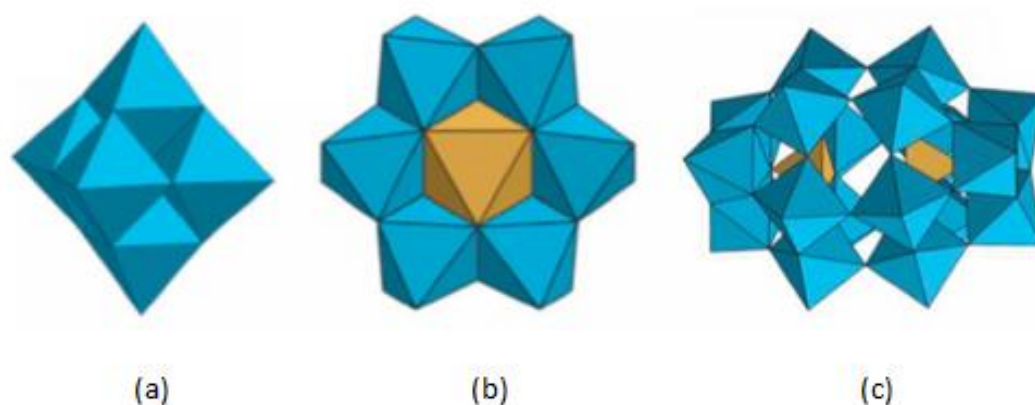


Slika 9. Prikaz izomera Keggineve strukture nastalih rotacijom $[M_3O_{13}]$ jedinica poliedarskim modelom, pri čemu su rotirane jedinice prikazane zelenom, nerotirane plavom, a heteroatom žutom bojom.¹⁰

Slika 10. Prikazi inačica Kegginovih struktura¹⁰

- a) Kegginova struktura $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ prikazana poliedarskim modelom, pri čemu se metalni atom nalazi u središtu plavo obojenog oktaedra, kisikovi atomi prikazani su crvenom, a heteroatom žutom bojom
- b) Kegginova struktura s dva dodatna vrha $[XM_{12}O_{40}(VO)_2]$ prikazana poliedarskim modelom, pri čemu se metalni atom nalazi u središtu plavo obojenog oktaedra, kisikovi atomi prikazani su crvenom, a dodatni tetraedri zelenom bojom
- c) Kegginova struktura s dva dodatna vrha $[XM_8V_4O_{40}(VO)_4]$ prikazana poliedarskim modelom, pri čemu se metalni atom nalazi u središtu plavo obojenog oktaedra, kisikovi atomi prikazani su crvenom, a dodatni tetraedri zelenom bojom
- d) Sferna Kegginova struktura $[V_{18}O_{42}]$ prikazana poliedarskim modelom pri čemu se metalni atom nalazi u središtima plavo obojenih oktaedara i tetraedara
- e) Sferna Kegginova struktura $[X_6V_{15}O_{42}]$ prikazana poliedarskim modelom pri čemu se metalni atom nalazi u središtima plavo obojenih tetraedara i oktaedara, heteroatomima su prikazani zelenom, a kisikovi atomi crvenom bojom

Uz Kegginovu strukturu česti motivi su Lindqvistova, Andersonova i Wells-Dowsonova, dekalvolframatna i dekavanadatna struktura. Lindqvistova struktura $[M_6O_{19}]^{n-}$ pronađena je kod polioksa vrsta molibdena, volframa, niobija i tantala te se sastoji od šest oktaedarskih jedinica $[MO_6]$ koje su povezane zajedničkim bridovima što dovodi do oktaedarske geometrije cijele strukture. Razlikuju se terminalni kisikov atom koji pripada samo jednoj oktaedarskoj jedinici, dvostruko premošćujući $\mu_2(O)$ kisikov atom koji povezuje dva metalna centra te središnji $\mu_6(O)$ koji povezuje svih šest oktaedarskih jedinica. Andersonova struktura $[XM_6O_{24}]^{n-}$ pronađena je u polioksa vrstama molibdena i volframa te se sastoji od šest $[MO_6]$ oktaedarskih jedinica koje su povezane zajedničkim bridovima te središnje $[XO_6]$ jedinice koja je također povezana zajedničkim bridom oktaedarskih jedinica što dovodi do planarne geometrije cijele strukture. Heteroatom je sa metalnim centrima povezan preko šest $\mu_3(O)$ trostruko premošćujućih kisikovih atoma, dva metalna centra premoštena su $\mu_2(O)$ dvostruko premošćujućim kisikovim atomom, dok terminalni kisikov atom pripada samo jednoj oktaedarskoj jedinici. Wells-Dowsonova struktura $[(XO_4)_2M_{18}O_{54}]^{n-}$ sastavljena je od dva $[XM_9O_{34}]$ fragmenta α -Kegginove strukture te je pronađena u polioksa vrstama molibdena i volframa. Sastoji se od po dvije skupine građene od tri oktaedarske jedinice povezane preko zajedničkih bridova te dvije skupine po šest oktaedarskih jedinica naizmjenično povezanih preko zajedničkog brida, odnosno vrha koje su međusobno povezane vrhovima. Heteroatom se nalaze u središtu tetraedara kojeg zatvaraju fragmenti strukture. Dekavanadatna struktura je opisana u odjeljku 2.1. te je prikazana na slici 3.d). Dekalvolframatna struktura $[W_{10}O_{32}]^{4-}$ građena je od deset oktaedarskih $[WO_6]$ jedinica koje se mogu podijeliti na dva jednaka dijela. Jedna oktaedarska jedinica je preko zajedničkih bridova povezana s ostale četiri jedinice koje su međusobno povezane zajedničkim bridovima. Dva dijela strukture povezuju se preko vrhova oktaedarskih jedinica. Razlikuju se terminalni kisikovi atomi koji pripadaju jednoj oktaedarskoj jedinici, dvostruko premošćujući $\mu_2(O)$ koji povezuju po dvije oktaedarske jedinice te $\mu_5(O)$ premošćujući kisikovi atomi koji spajaju pet oktaedarskih jedinica. Gotovo sve strukture kompleksnijih polioksometalatnih vrsta mogu se opisati pomoću navedenih struktura i načina povezivanja monomernih jedinica.^{2,3,10}



Slika 11. Prikazi struktura polioksometalatnih vrste¹¹

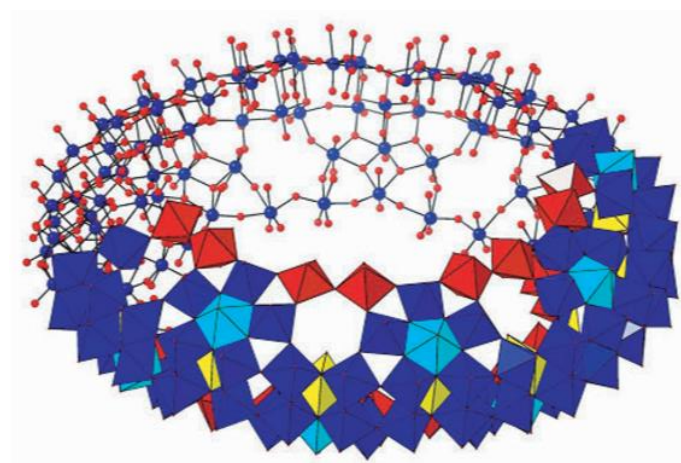
- a) Lindqvistova struktura $[M_6O_{19}]^{n-}$ prikazana poliedarskim modelom pri čemu se atomi metala nalaze u središtu plavo obojenih oktaedara
- b) Andersonova struktura $[XM_6O_{24}]^{n-}$ prikazana poliedarskim modelom pri čemu se atomi metala nalaze u središtu plavo obojenih oktaedara, dok se heteroatom nalazi u središtu narančasto obojenog tetraedra
- c) Wells-Dowsonova struktura $[(XO_4)_2M_{18}O_{54}]^{n-}$ prikazana poliedarskim modelom pri čemu se atomi metala nalaze u središtu plavo obojenih oktaedara, dok se heteroatomi nalaze u središtu narančasto obojenih tetraedara



Slika 12. Dekavolfamatna struktura $[W_{10}O_{32}]^{4-}$ prikazana poliedarskim modelom pri čemu se atomi volframa nalaze u središtu plavo obojenih oktaedara, kisikovi atomi su prikazani crvenom bojom¹⁰

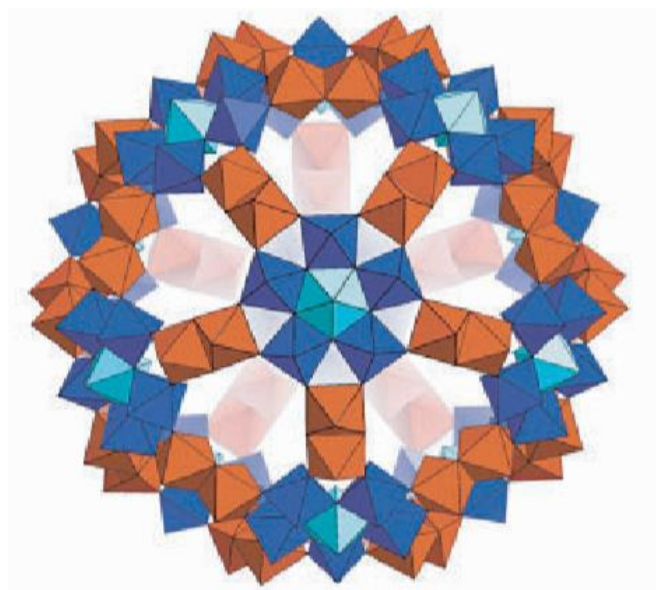
2.3. Strukturni motivi složenijih polioksometalatnih vrsta

Polioksometalatne vrste veće od prije spomenutog $[\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8-}$ smatraju se kompleksnijim poliokso vrstama jer se iste mogu dobiti jedino povezivanjem podjedinica preko poveznica. Strukturno se razlikuju tri tipa velikih poliokso vrsta: vrste čija struktura nalikuje kotačima, vrste čija struktura nalikuje loptama i one čija struktura podsjećaja na ježeve. Polioksometalatne vrste molibdena koje sadrže reducirane molibdenske građevne jedinice sa strukturom kotača poznate su kao molibdensko plavo, dok su one sa strukturom nalik na lopte poznate kao molibdensko smeđe. Velike strukture nalik kotačima dobivene su samoudruženjem građevnih jedinica i kontroliranom sintezom. Najčešća građevna jedinica koja se nalazi u ovakvim vrstama je pentagonski poliedar $[\text{Mo}(\text{Mo})_5]$ kod koje je središnji atom molibdena okružen s pet drugih atoma molibdena. Takve jedinice se u prisustvu prenosnica poput $[\text{Mo}_2^{\text{V}}\text{O}_4(\text{ligand})]$ udružuju u velike strukture nalik kotačima pri čemu se kao ligandi najčešće koriste sulfatni i acetatni anioni. Najpoznatija takva struktura je formule $[\text{Mo}_{154}(\text{NO})_{14}\text{O}_{448}\text{H}_{14}(\text{H}_2\text{O})_{70}]^{28-}$ koja u strukturi sadrži čak 154 atoma molibdena od koji 126 Mo(VI) te 28 Mo(V). Takva struktura nazvana je Bielefeldov kotač. Kasnije je promijenjenim uvjetima sinteze dobivena vrsta $[\text{Mo}_{154}\text{O}_{462}\text{H}_{14}(\text{H}_2\text{O})_{70}]^{14-}$ nastala izmjenom $[\text{MoNO}]^{3+}$ jedinice s $[\text{MoO}]^{4+}$ jedinicom.^{1,3,12}



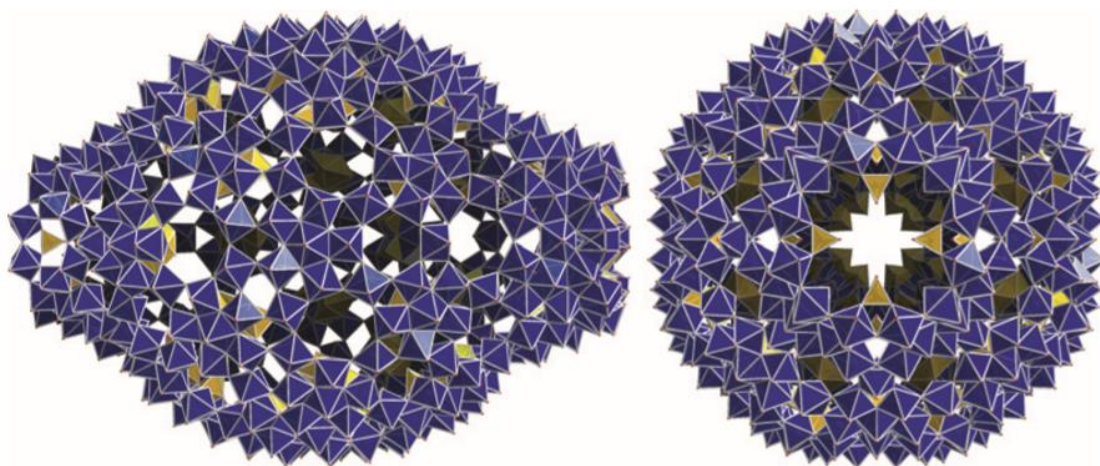
Slika 13. Struktura vrste $[\text{Mo}_{154}\text{O}_{462}\text{H}_{14}(\text{H}_2\text{O})_{70}]^{14-}$. Polovina strukture prikazana je poliedarskim modelom pri čemu su crveno označene $[\text{Mo}_2]$, plavo $[\text{Mo}_8]$ i žuto $[\text{Mo}_1]$ jedinice, a druga polovina strukture modelom kuglica i štapića pri čemu su crveno označeni kisikovi, a plavo molibdenovi atomi.³

Polioksometalatne vrste oblika kotača, poznate kao Keplerati, dobivene su redukcijom vrsta Mo(VI) s redukcijskim sredstvima poput hidrazina, u odgovarajućem omjeru, pri kiselom pH. Kako je dominantna vrsta molibdena pri kiselom pH ona koja sadrži 36 molibdenovim atoma, struktura Keplerata dobivena je dodatkom vrsta koje služe kao poveznice, poput $[\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{O}_4]^{2+}$. Prva dobivena struktura, kemijske formule $[\text{Mo}^{\text{VI}}_{72}\text{Mo}^{\text{V}}_{60}\text{O}_{372}(\text{CH}_3\text{COO})_{30}(\text{H}_2\text{O})_{72}]^{42-}$ sastoji se od 12 pentagonskih $[\text{Mo}(\text{Mo})_5]$ građevnih jedinica koje se međusobno povezuju s 30 $[\text{Mo}^{\text{V}}_2]$ poveznica.



Slika 14. Struktura vrste $[\text{Mo}^{\text{VI}}_{72}\text{Mo}^{\text{V}}_{60}\text{O}_{372}(\text{CH}_3\text{COO})_{30}(\text{H}_2\text{O})_{72}]^{42-}$ prikazana poliedarskim modelom pri čemu su plavo obojenim poliedrima prikazane $[\text{Mo}(\text{Mo})_5]$ građevne jedinice, a crveno obojenim poliedrima $[\text{Mo}^{\text{V}}_2]$ poveznice. ³

Uz stukture koje nalik na kotače te one nalik na lopte razlikuju se i one koje podsjećaju na ježeve. Terminalni kisikovi atomi građevnih jedinica ovakvih vrsta okrenuti su prema površini strukture čime podsjećaju na bodlje ježa zbog čega su takve strukture dobile takve ime. Struktura koja sadrži čak 368 atoma molibdena dobivena je zakiseljavanjem otopine molibdata sumpornom kiselinom pri čemu je došlo do ugradnje sulfatnih iona u samu strukturu vrste te je time dobivena vrsta kemijske formule $[\text{H}_{16}\text{Mo}_{368}\text{O}_{1032}(\text{H}_2\text{O})_{240}(\text{SO}_4)_{48}]^{48-}$. Kao posljedica ugradnje sulfatnih iona u strukturu dolazi do drastične razlike u odnosu na strukture kotača i Keplerata. ^{1,3,12}



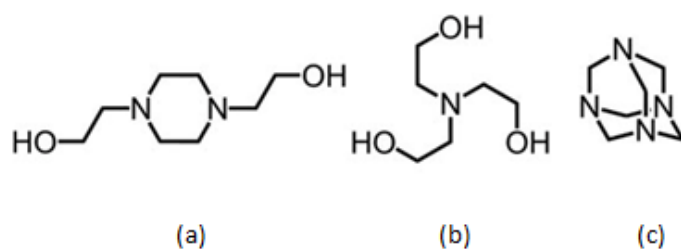
Slika 15. Struktura vrste $[\text{H}_{16}\text{Mo}_{368}\text{O}_{1032}(\text{H}_2\text{O})_{240}(\text{SO}_4)_{48}]^{48-}$ prikazana poliedarskim modelom pri čemu plavo obojani poliedri prikazuju molibdenske građevne jedinice, a žuto obojani poliedri prikazuju sulfatne anione¹³

2.4. Kationi kao važni strukturni faktori kod polioksometalatnih vrsta

Kako bi se kompenzirao negativni naboj polioksometalatnih aniona, odnosno da bi vrsta bila elektroneutralna, potrebni su kationi. Utjecaj kationa je iznimno velik te se očituje u sastavljanju građevnih jedinica, povezivanju dijelova strukture kao premosnica te u stvaranju kristalnih formi. Cilj moderne kemije materijala i supramolekularne kemije je sinteza materijala koji pokazuju određena svojstva i karakteristike pri čemu su se polioksometalatne vrste pokazale kao odlično područje istraživanja. Kako je od otkrića i karakterizacije prvih polioksometalatnih vrsta proteklo mnogo vremena fokus istraživanja je sa same karakterizacije i opisivanja neobičnih strukturnih motiva prebačen na sintezu materijala koje odlikuju nova fizikalno-kemijska svojstva. Kontrolirana sinteza i manipulacija procesom samoudruženja građevnih jedinica su ključne za praćenje svojstava polioksometalatnih vrsta jer se upotrebom različitih kationskih vrsta ona drastično mijenjaju pa je cilj sinteza spojeva točno određenih i predvidljivih svojstava.^{1,2,13}

2.4.1. Utjecaj omatajućih kationskih vrsta (*Shrink-wrapping cations*)

Najčešće se u kontroli samoudruženja koriste velike organske vrste poput heksametilen tetraamina, trietanol amina, morfolina i N,N-bis-(2-hidroksietil)-piperazina koji služe kao kationski prekursori te zajedno s poveznicama tvore kapsulirajuće vrste koje efektivno „omataju“ metalne građevne jedinice. Ovakvim pristupom želi se izbjeći nepredvidiva svojstva *one-pot* sinteze kod koje veoma mala promjena reakcijskih uvjeta dovodi do nastanka neželjenih vrsta.¹



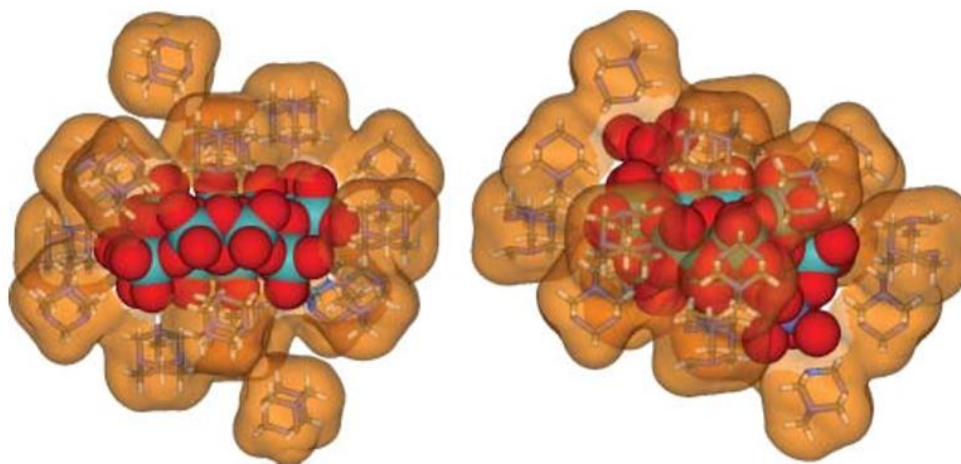
Slika 16. Strukture kationskih prekursora¹

a) Struktura N,N-bis-(2-hidroksietil)-piperazina

b) Struktura trietanol amina

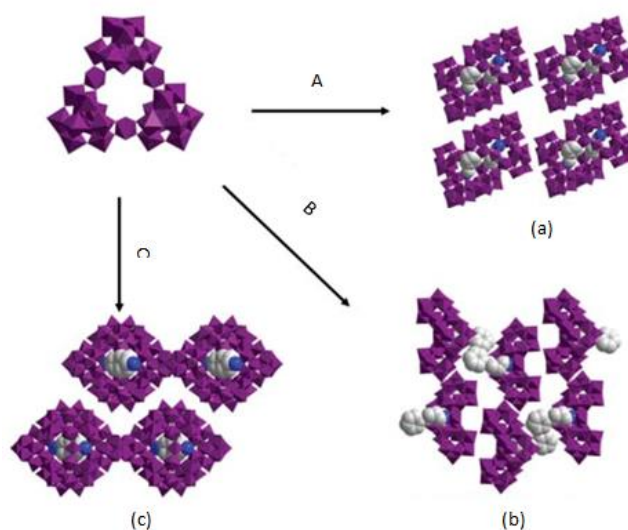
c) Struktura heksametilen tetraamina

Građevne jedinice polioksometalatnih vrsta povezane su ili preko kisikovih premošćujućih atoma (M-O-M) ili preko metaloorganskih jedinica koje služe kao premosnice. Takve metaloorganske jedinice mogu poslužiti i kao protu-ioni koji kompenziraju naboj te kao kalupi za izgradnju većih vrsta. Najviše su kao premošćujući ligandi ispitani 4,4'-bipiridin, 2,2'-bipiridin te etilendiamin. Iako korištenje navedenih liganada nije dovelo do uspješne sinteze polioksometalatnih vrsta željenih svojstava i strukture, upotrebljena je hidrotermalna sinteza koja je postala standard kao modifikacija *one-pot* metode sinteze. Korištenjem protoniranog heksametilentaamina, pri pH = 4 uz prisustvo reducirajućeg sredstva, izoliran je izopolioksomolibdat formule $(C_6H_{13}N_4)_{10}[H_2Mo_{16}O_{52}] \cdot 34 H_2O$. Četiri molibdenova atoma su reducirana u Mo(V) te su oni u skupini po dva povezani na središnju građevnu jedinicu koju sačinjava šesnaest molibdenovih atoma Mo(VI). Povezivanje kationskih vrsta na način da omataju polioksoanion objašnjava se postojanjem jakih vodikovih veza između površinskih kisika i kationa. Pronađeno je osamnaest jakih vodikovih veza te mnogo slabijih interakcija kojima se zapravo odvajaju slojevi kationskih i anionskih vrsta. Korištenjem drugih kationa poput $[HN(CH_2CH_2OH)_3]^+$ nije dobivena ovakva omotana struktura već klasična Dawsonova struktura.¹



Slika 17. Struktura vrste $(C_6H_{13}N_4)_{10}[H_2Mo_{16}O_{52}]$, kationske vrste obojane su narančastom bojom, kisikovi atomi crvenom, a molibdenovi atomi plavo bojom¹

Omatanje anionske vrste pronađeno je i kod poliokso vrste volframa s protoniranim trietanol aminom kao kationom u spoju formule $(TEAH)_9Na_2\{(H_2O)_4K\subset[H_{12}W_{36}O_{120}]\} \cdot 7 H_2O$ kod koje četiri molekule vode i atom kalija ulaze u strukturu nalik molekulama kruna etera. Struktura aniona je građena od tri $[H_4W_{11}O_{38}]$ jedinice koje su međusobno povezane s tri $[WO_6]$ jedinice. Zbog sličnosti s kruna eterima pokušana je sinteza spojeva koji bi, kao i kruna eteri, stvarali domaćin-gost komplekse te su uspješno dobiveni kompleksi s K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ , Sr^{2+} i Ba^{2+} . Uz ove jednostavne kationske vrste pokušana je sinteza polioksometalata s protoniranim alifatskim i aromatskim vrstama kao što su 1,6-diaminoheksan, 4-fenilbutilamin i 2-feniletilamin te su dobiveni spojevi kemijskih formula $H_3N^+(CH_2)_6NH_3^+\subset[W_{36}]$, $Ph(CH_2)_2NH_3^+\subset[W_{36}]$ i $Ph(CH_2)_4NH_3^+\subset[W_{36}]$ pri čemu Ph označava fenil, a $[W_{36}]$ prethodno opisanu strukturu $[H_{12}W_{36}O_{120}]$ aniona. U dobivenim vrstama kationi su se smjestili u centralne šupljine poliokso aniona te su kationske jedinice imale direktan utjecaj na formiranje različite strukture spojeva koje su vidljive na slici 15. (ref. 1)

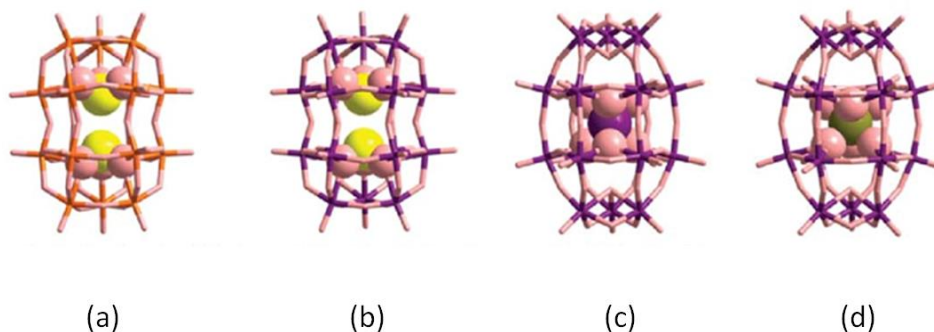


Slika 18. Strukture spojeva nastale reakcijom $[W_{36}]$ analoga kruna etera s A= 2-feniletilamin, B= 4-fenilbutilamin, C= diaminoheksan, prikazane poliedarskim modelom pri čemu ljubičasto obojeni poliedri prikazuju građevne jedinice polioksoanionskih vrsta, dok su dušikovi atomi prikazani plavom, a ugljikovi bijelom bojom.¹

- a) Struktura spoja $Ph(CH_2)_2NH_3^+\subset[W_{36}]$
- b) Struktura spoja $Ph(CH_2)_4NH_3^+\subset[W_{36}]$
- c) Struktura spoja $H_3N^+(CH_2)_6NH_3^+\subset[W_{36}]$

2.4.2. Kationi koji doprinose formiranju kavezastih polioksometalatnih struktura

Uz strukture poput kruna etera koje u svoju strukturu mogu ugraditi male katione, važne su i one koje posjeduju kavezastu strukturu koja može primiti veće vrste poput fosfatnih, arsenatnih i sulfatnih aniona. Veličina kaveza strukture polioksometalatne vrste treba biti pogodna za ugradnju tih anionskih vrsta pri čemu utjecaj imaju kationi koji usmjeravaju proces samoudruženja građevnih jedinica u strukture poput prethodno opisane Dawsonove strukture. U središtu Dawsonove strukture moguće je smjestiti čak dva aniona, dok se u središte Keggionove strukture ugrađuje jedan. Upotrebom protoniranog trietanolamina kao kationske vrste, natrijevog tiosulfata kao reducensa te uz izvor SO_3^{2-} aniona, pri pH oko 4, dobivena je vrsta $(\text{TEAH})_6[\text{Mo}_{18}\text{O}_{54}(\text{SO}_3)_2] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. Navedena vrsta je prva sintetizirana vrsta koja sadrži sulfitni anion u središtu strukture te prva koja sadrži dva aniona bilo koje vrste u Dawsonovoj strukturi. Izolirani spoj pokazuje pojavu termokromizma tako da je pri temperaturi od 77 K blago žut, a pri 500 K tamno crven. Na temelju ovakvog pristupa sintezi izoliran je spoj volframa s tetrabutilamonijevim kationom $(\text{TBA})_4[\text{W}^{\text{VI}}_{18}\text{O}_{54}(\text{SO}_3)_2]$ i spoj volframa s kalijem i natrijem kao kationima $\text{K}_7\text{Na}[\text{W}^{\text{VI}}_{18}\text{O}_{56}(\text{SO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 20 \text{H}_2\text{O}$. Spoj kalija i natrija se prilikom zagrijavanja strukturno mijenja te dolazi do prijelaza elektrona s sulfitnih aniona do površine vrste što je prvi pronađeni primjer ovakvog procesa kod kojeg je promjena strukture praćena otpuštanjem elektrona kod polioksometalatnih vrsta. Uspješnim dodavanjem jedne $[\text{WO}_6]$ jedinice u kavez Dawsonove strukture dobivena je jedinica $[\text{W}_{19}\text{O}_{62}]^{10-}$ te je pokazano je da se postoji mogućnost dodatka jedinica koje sadrže u svom sastavu sadrže heteroatom poput Pt(IV), Sb(V), Te(VI) i I(VII). Zatvaranje takvih jedinica trebalo bi utjecati na promjenu redoks svojstava, kiselinsko-baznih svojstava i katalitičkih svojstava spojeva. Korištenjem trietanolamin-kationa te tetrabutilamonijevog i tetrapropilamonijevog kationa dobivene se vrste koje u Dawsonovoj strukturi imaju ugrađenu $[\text{IO}_6]^{5-}$ jedinicu, poput $(\text{TPA})_6[\text{H}_3\text{W}_{18}\text{O}_{56}(\text{IO}_6)]$. Bez prisustva navedenih kationskih vrsta, takva struktura nije dobivena, već je dobivena dekalvolframatna struktura $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$ čime je pokazan značaj kationa koji usmjeravaju samoudruženje građevnih jedinica u određene strukturne motive.

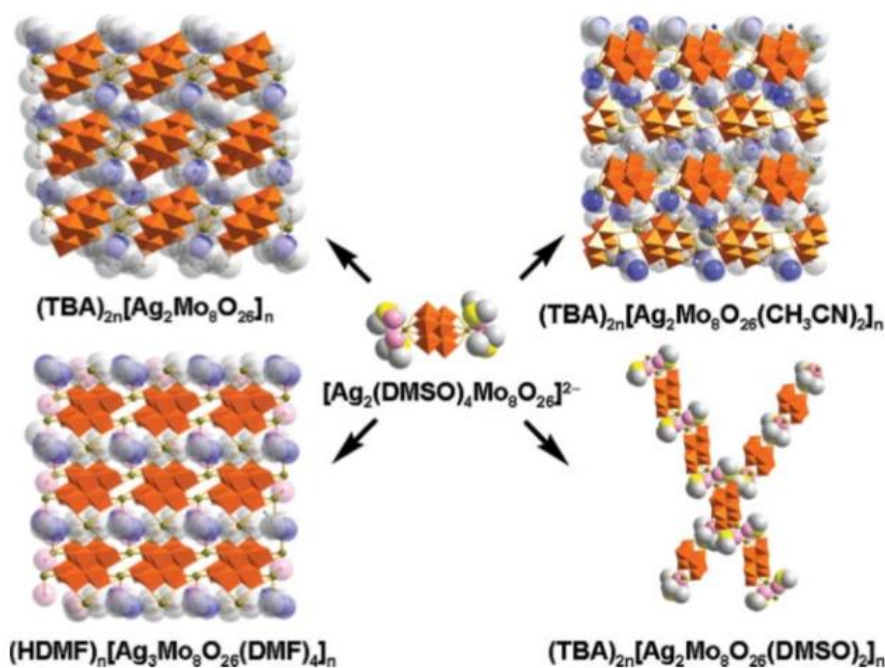
Slika 19. Dowsonove strukture dobivenih spojeva¹

- a) Struktura $[\text{Mo}_{18}\text{O}_{54}(\text{SO}_3)_2]^{6-}$ prikazana modelom kuglica i štapića pri čemu žuto obojane kuglice prikazuju atome sumpora, ružičaste kuglice i štapići atome kisika, dok su atomi mangana obojani narančasto
- b) Struktura $[\text{W}_{18}\text{O}_{54}(\text{SO}_3)_2]^{4-}$ prikazana modelom kuglica i štapića pri čemu žuto obojene kuglice prikazuju atome sumpora, ružičaste kuglice i štapići atome kisika, dok su atomi volframa obojani ljubičasto
- c) Struktura $[\text{W}_{19}\text{O}_{62}]^{10-}$ prikazana modelom kuglica i štapića pri čemu ružičasto obojene kuglice i štapići prikazuju atome kisika, dok su atomi volframa obojani ljubičasto
- d) Struktura $[\text{H}_3\text{W}_{18}\text{O}_{56}(\text{IO}_6)]^{6-}$ prikazana modelom kuglica i štapića pri čemu tamno žute kuglice prikazuju atom joda, ružičaste kuglice i štapići atome kisika, dok su atomi volframa ljubičasto obojeni

2.4.3. Kationi kao poveznice

Kao što već spomenuto, udruživanje građevnih jedinica polioksometalatnih vrsta može se ostvariti preko poveznica. Poveznice su najčešće organski ili metalni kationi, pa čak i sami metali koji izgrađuju polioksu vrstu u drugačijoj koordinaciji poput onih u Kepleratima. Korištenjem kationa Ag(I) kao poveznice dobivene su veoma različite strukture i načini povezivanja polioksu vrsta molibdena. Reakcijom β -oktamolibdatne strukture koja je poslužila kao građevna jedinica polioksu vrste s tetrabutilamonijevim kationom i solima srebra (I) dobivene su dvije lančaste strukture, $(\text{TBA})_{2n}[\text{Ag}_2\text{Mo}_8\text{O}_{26}]_n$ i $(\text{TBA})_{2n}[\text{Ag}_2\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{CH}_3\text{CN})_2]_n$. Kod obje strukture primjećeno je da tetrabutilamonijev kation opet služi kao omatajuća vrsta koja omata pojedini lanac, dok kationi srebra poveznica između molibdenskih jedinica. Građevna jedinica takvih lanaca može se opisati kao

{Ag[Mo₈]Ag}. Korištenjem kationskih vrsti koje ne pokazuju svojstvo omatanja (shrink-wrapping) dobiveni lanci se mogu povezati u mrežaste strukture poput (TBA)_{2n}[Ag₂Mo₈O₂₆(DMSO)₂]_n i (HDMF)_n[Ag₃(Mo₈O₂₆)(DMF)₄]_n, pri čemu DMSO označava dimetilsulfoksid, HDMF protoniranu formu dimetilformamida, a DMF dimetilformamid.¹



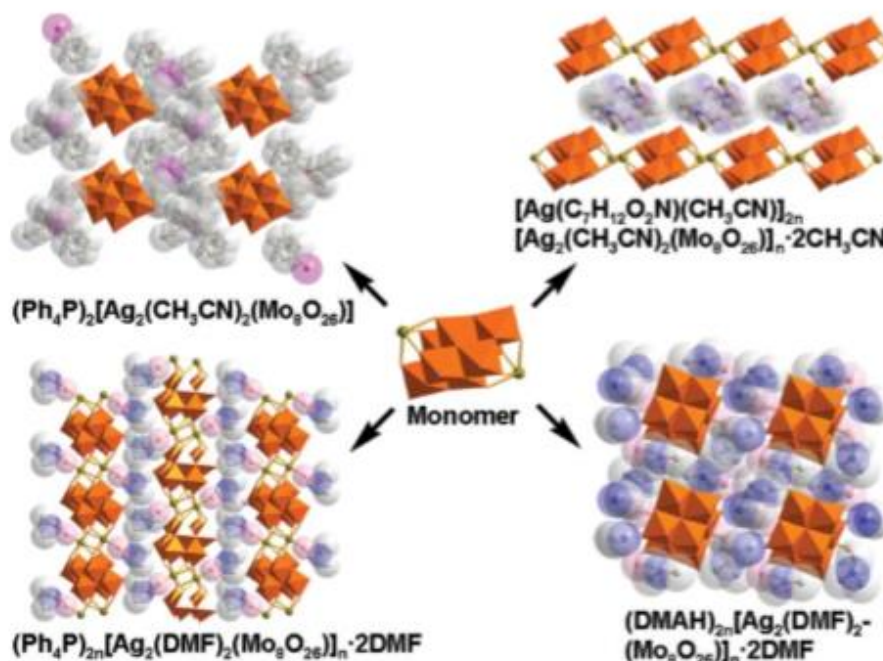
Slika 20. Strukture nastalih mrežastih struktura, pri čemu su molibdenove oktamerne građevne jedinice prikazane narančastom bojom, atomi kisika ružičastom, atomi ugljika sivom, atomi dušika plavom, a atomi sumpora žutom bojom¹

Daljnijim proučavanjem kationa srebra kao pogodne prenosnice polioksometalatih građevnih jedinica uz korištenje raznim otapala i protu-iona dobivene su sljedeće vrste:

(Ph ₄ P) ₂ [Ag ₂ (CH ₃ CN) ₂ (Mo ₈ O ₂₆)]	monomerna	vrsta,
[Ag(C ₇ H ₁₂ O ₂ N)(CH ₃ CN)] _{2n} ·[Ag ₂ (CH ₃ CN) ₂ (Mo ₈ O ₂₆)] _n ·2 CH ₃ CN	lančaste	strukture,
(Ph ₄ P) _{2n} [Ag ₂ (DMF) ₂ (Mo ₈ O ₂₆)] _n ·2DMF	lančaste	strukture,
(DMAH) _{2n} [Ag ₂ (DMF) ₂ (Mo ₈ O ₂₆)] _n ·2DMF	lančaste	strukture,

i [(Ag(DMF))₂(Ag(DMF)₂)₂Mo₈O₂₆]_n mrežaste strukture. Ovim istraživanjem dokazano je da kationi srebra mogu poslužiti kao prenosnice između građevnih jedinica polioksometalatih vrsta jer stvaraju fleksibilne veze s građevnim jedinicama. Također pokazano je da promjena otapala i odabir protu-iona dovodi do drastične promjene u strukturi te tako vjerojatno i u

svojstvima dobivenih vrsta. Ovakvim pristupom moguće je izolirati porozne vrste koje mogu poslužiti kao molekulska sita i anionski ili kationski izmjenjivači.¹

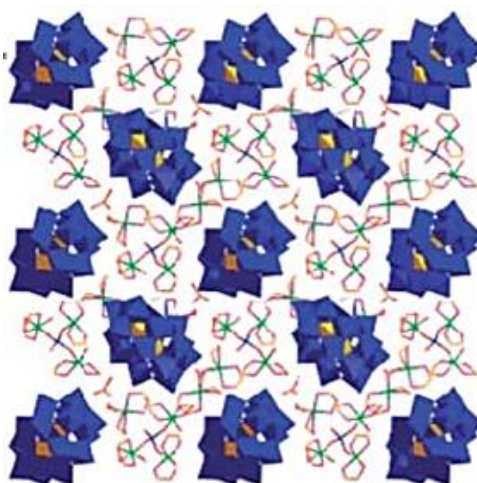


Slika 21. Strukture nastalih vrsta, pri čemu su oktaмерne molibdenske jedinice prikazane narančastom, atomi kisika ružičastom, atomi ugljika sivom, atomi dušika plavom, a atomi fosfora rozom bojom¹

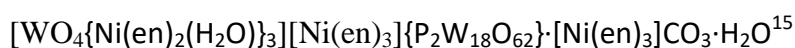
2.4.4. Utjecaj kompleksnih makrokationski vrsta

Uz velike organske vrste utjecaj na strukturi i svojstva polioksometalatnih vrsta imaju i makrokationi prijelaznih metala poput nikla i kobalta. Takvi kompleksni makrokationi građeni su od metalnog centra i najčešće organskog liganda poput etilendiamina, 4-etilpiridina i oksalata. Sintaza polioksometalatnih vrsta u prisustvu ovakvih makrokationa dovodi do nastanka polimernih vrsta koje se najčešće povezuju vodikovim vezama između liganada makrokationa i polioksometalatske vrste prisutne u otopini. Vrsta $[\text{WO}_4\{\text{Ni}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})\}_3][\text{Ni}(\text{en})_3]\{\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}\}[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dobivena je hidrotermalnom sintezom reakcijom $\text{K}_{12}[\alpha\text{-H}_2\text{P}_2\text{W}_{12}\text{O}_{48}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, etilendiamina i tris(hidroksimetil)aminometana. Navedena vrsta u strukturi sadrži $[\text{WO}_4\{\text{Ni}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})\}_3]^{4+}$ podjedinicu, dva $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ kompleksna kationa, Wells-Dowsonovu anionsku strukturu

[P₂W₁₈O₆₂], jednu molekulu CO₃²⁻ i molekulu vode. Negativan naboj Wells-Dowsonove jedinice kompenzira se kompleksnim kationom Ni(II) i [WO₄{Ni(en)₂(H₂O)}₃]⁴⁺ podjedinicom. [WO₄{Ni(en)₂(H₂O)}₃]⁴⁺ jedinica sastoji je od [WO₄] tetraedra koji je koordiniran s tri [Ni(en)₂(H₂O)] jedinice preko kisikovih atoma što podjedinici daje izgled propelera. [Ni(en)₃]²⁺ povezuje se s Wells-Dowsonovim anionom preko vodikovih veza i elektrostatskih interakcija. Navedene interakcije cijelu strukturu povezuju u 2D slojeve.¹⁵



Slika 22. Prikaz 2D slojevite strukture vrste



§ 3. ZAKLJUČAK

Polioksometalati predstavljaju skupinu poliatomnih anionskih struktura prijelaznih metala 5. i 6. skupine periodnog sustava elemenata koju karakteriziraju poliedarske građevne jedinice $\{MO_x\}$ ($x=4-7$). Poliedarske građevne jedinice se međusobnim povezivanjem preko vrhova, bridova ili stranica udružuju u velik broj struktura različite kompleksnosti. Godine istraživanja ove skupine spojeva dovele su do sinteze i karakterizacije jednostavnih struktura poput Kegginove pa sve do kompleksnih struktura poput Keplerata. Korištenje novih metoda sinteze poput *one-pot* hidrotermalne i mehanokemijske sinteze omogućilo je jednostavniju manipulaciju procesom samoudruženja građevnih jedinica te pripremu spojeva željene strukture i svojstava. Usmjeravanje procesa samoudruženja građevnih jedinica zasniva se na upotrebi različitih kationskih vrsta ovisno o željenim svojstvima i strukturi polioksometalatih vrsta. Najčešće korištene kationske vrste su „omatajući“ shrink-wrapping kationi, kompleksni makrokationi, kationi koji povezuju građevne jedinice te oni koji dovode do formiranja kavezastih struktura. Shrink-wrapping kationi svojim svojstvom omatanja polioksoaniona omogućuju formiranje domaćin-gost kompleksa. Povezivanje kationa i polioksoaniona ostvaruje se mnoštvom vodikovih veza. Kationi koji dovode do formiranja kavezastih struktura omogućuju sintezu spojeva koji u strukturi poliokso vrste imaju ugrađene anione. Spojevi navedenih struktura pokazali su svojstva koja se mogu upotrebiti u katalizi te redoks procesima. Kationi mogu poslužiti kao poveznice građevnih jedinica te tako dovesti do nastanka lančastih, slojevitih i mrežastih struktura koje se mogu iskoristiti kao kationski i anionski izmjenjivači te molekulska sita. Makrokationske vrste dovode do formiranja dvodimenzionalnih i trodimenzionalnih struktura povezanih vodikovim vezama i elektrostatskim interakcijama između polioksoaniona i makrokationa.

§ 4. LITERATURNI IZVORI

1. C.P. Pradeep, D-L. Long, L. Cronin, Dalton Trans., 2010, 39, 9443–9457
2. M. T. Pope i A. Müller, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 30, 1991., 34 – 48
3. P. Gouzerh i M. Che, L'actualité chimique 298, 2006., 2 – 14
4. X. Lopez, Physical Sciences Reviews, Volume 2, Issue 11, id.137, 18pp
5. Z-J. Liu, S. Yao, Z-M. Zhang, E-B. Wang, RSC Adv., 2013, 3, 20829
6. D. V. Morales, B. L. Rivas, M. Gonzalez, J. Chil. Chem. Soc., 61, N° 4, 2016.
7. C. Du, Y. Zhao, L. Wang, B. Chen, J. Chem. Crystallogr. 2015., 45:435–439
8. P. J. Hagrman, R. C. Finn, J. Zubietta, Solid State Sci., 3, 2001., 745–774
9. R. Atencio, A. Briceno, X. Galindo, Chem. Commun., 2005., 637-639
10. N. I. Gumerova, N. Rompel, Nat. Rev. Chem. 2, 2018.
11. X. Lopez, J. J. Carbo, C. Bo, J. M. Poblet, Chem. Soc. Rev. 2012., 41, 7537-7571
12. N. H. Miras, C. J. Richmond, D-L Long, L. Cronin, J. Am. Chem. Soc. 2012., 134, 3816–3824
13. M. Hutin, D-L Long, L. Cronin, Compr. Inorg. Chem. II, 2013., vol 2., 241-269
14. M. T. Pope, A. Müller, From Topology via Self-Assembly to Applications, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2001., 269-300.
15. Z-J Liu, S. Yao, Z-M Zhang, E-B Wang, RSC Adv., 2013., 3. 20829-20835